Ueber

die Einwirkung von Brom

auf

Metanitrometamidobenzoësäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

an der

Universität Freiburg

von

Friedrich Achenbach
aus Münden.

Göttingen,
Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. A. Huth.
1883.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0156

Seinen lieben Eltern

in

Verehrung und Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit, welche ich einer hohen philosophischen Facultät als Inaugural-Dissertation vorzulegen die Ehre habe, wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. H. Hübner unternommen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Hübner an dieser Stelle für die gütige Unterstützung bei dieser Arbeit meinen wärmsten Dank auszusprechen.

In den letzten Jahren wurden im chemischen Laboratorium zu Göttingen häufige Versuche angestellt, um zu einer lucrativenDarstellungsweise für die, eventuell für die Technik wichtige, Orthobrombenzoësäure zu gelangen. Alle diese Versuche scheiterten jedoch, und so stellte ich mir die Aufgabe, dieselben wieder aufzunehmen und sie vielleicht zu befriedigendem Ziele zu führen.

Wenn es mir gelang, in der Wahl meines Ausgangsproductes in sofern eine günstige Wahl zu treffen, dass ich ein substituirtes Benzol wählte, dessen Substituenten sich gegenseitig so beeinflussen, dass der eine die orientirende Wirkung der Carboxylgruppe der zu wählenden Benzoësäure aufhob und dass ein zweiter die neu eintretende Bromgruppe in Ortho-Stellung zog, so durfte ich erwarten, durch später folgende Elimination der erst anwesenden Substituenten zum gewünschten Resultate zu gelangen.

Am vortheilhaftesten hierfür schien es mir von der Metanitrometamidobenzoësäure auszugehen, und zwar aus folgenden Gesichtspunkten.

Nach allen bisherigen Erfahrungen über die Regelmässigkeiten bei der Substitution im Benzolkern, von denen Körner und Nölting in einer Tabelle eine

Uebersicht geben*), wirken saure Gruppen, wie NO_2 und COOH dahin, dass neueintretende Substituenten zu ihnen in die Meta-Stellung treten. In der Nitroamidobenzoësäure sind beide genannten Gruppen vorhanden, stehen aber zu einander in Metabeziehung, sodass für beide nur ein Punkt zur Besetzung übrig bleibt. Dieser ist aber schon durch die Amidogruppe besetzt und bleibt daher letztere als einzig orientirende Gruppe für neueintretende Substituenten übrig. Man weiss nun, dass beim Bromiren, Chloriren, Jodiren, Nitriren etc. eines Amidosubstitutionsproductes des Benzols, vorzüglich Orthoverbindungen entstehen, wesshalb man im vorliegenden Falle mit einiger Sicherheit annehmen kann, dass Orthobrommetanitrometamidobenzoësäure gebildet wird.

Was nun die Darstellungsweise der Metanitrometamidobenzoësäure anbelangt, so konnte ich einen schon vorgezeichneten Weg einschlagen, indem ich sie aus der Dimetanitrobenzoësäure darstellte.

Diese wurde zuerst dargestellt von Cahours (Ann. Chem. phys. (3). 25 p. 30; Jahresb. 1847/48. p. 383). Derselbe erhielt die Säure durch Eintragen von geschmolzener Benzoësäure in eine Mischung von rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure und gelindes einstündiges Erhitzen. Voit, (Ann. d. Chem. u. Pharm 99 p. 104) konnte auf diesem Wege nicht zur Dinitrobenzoësäure gelangen und erhielt nur Metanitro- oder

*) Siehe: W. Körner. Jahresb. 1875, 362; Nölting. Ber. 1876, 1797; Inaug.-Dissertation, Zürich 1875; ferner Hübner, Ber. 1875, 873; V. Meyer, Ann. 156, 280; Fittig, Zeitschr. f. Chemie 1871, 179. Wrotlewsky, Ber. 1874, 1060; 1876, 495.

ein Gemisch von Metanitro- und Dimetanitrobenzoësäure. Gries bestreitet diese Angaben (Ann. der Chem. und Pharm., 154 p., 326 Anm.) und bestätigt die Brauchbarkeit des Verfahrens. In neuerer Zeit haben Menschutkin (Zeitschrift f. Chemie 1870, VI., p. 641), Grube, und Böcker (Dissert. Göttingen 1877) die Angaben von Cahours und Gries bezweifelt, da sie wie Voit nur Mononitrobenzoësäure oder ein Gemisch von beiden erhielten. Sie schlugen deshalb folgendes Verfahren ein, nach welchem auch ich zunächst die Säure darstellte:

Man trägt Benzoësäure in Salpetersäure von wenigstens 1,49 spec. Gew., solange dieselbe noch gelöst wird, und zwar in kleinen Mengen, da die Säure durch die Reactionswärme ins Kochen kommt. Hat sich alles gelöst, so setzt man noch einmal das gleiche Volumen Salpetersäure zu und erhitzt einige Stunden zum Sieden. Nun lässt man erkalten und verdünnt mit vielem Wasser; dadurch wird die Metanitrobenzoësäure als weisser krystallinischer Niederschlag gefällt. Nachdem sie mit Wasser gut ausgewaschen, wird sie getrocknet. Um sie ganz rein zu erhalten, führt man sie in das Natriumsalz über, krystallisirt einmal um und fällt die Säure mit Salzsäure. 100 gr. der so dargestellten reinen Mononitrobenzoësäure werden nun in ein Gemisch von 300 gr. Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. und 600 gr. concentrirter englischer Schwefelsäure eingetragen — und mehrere Stunden gelinde erwärmt, schliesslich gekocht. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit viel Wasser fällt die Säure fast rein und krystallinisch aus. Die Ausbeute ist bedeutend grösser, wenn man in Mengen von nicht

mehr als 20 gr. nitrirt. Zur Vergleichung beider Verfahren schlug ich auch das von Cahours und Gries ein und fand, dass letzteres seiner Kürze wegen sehr empfehlenswerth ist, aber nur dann das gewünschte Resultat liefert, wenn man mit den concentrirtesten Säuren arbeitet. Daher ist für gewöhnlich das Menschutkin'sche von Grube verbesserte Verfahren vorzuziehen.

Metanitrometamidobenzoësäure.

Grube erhielt diese Säure zuerst und beschreibt ihre wichtigsten Salze. Er stellte sie aus der obigen Säure durch Reduction mit Schwefelammonium dar. Er vertheilte Dinitrobenzoësäure in kochendem Wasser, setzt dann Ammoniumhydroxyd zu, so dass die Säure als Ammonsalz in Lösung ging und noch Ammonhydroxyd im Ueberschuss vorhanden war, und leitete dann solange in die siedende Lösung Schwefelwasserstoff ein, bis eine herausgenommene Probe mit Salzsäure nur noch einen geringen Niederschlag gab. Nach dem Erkalten wird abfiltrirt, und dem Filtrate genau soviel Salzsäure zugesetzt, als zur Fällung der Säure nöthig ist, da durch einen Ueberschuss sofort das leichtlösliche salzsaure Salz entsteht. Es fällt ein schönes goldgelbes krystallinisches Pulver aus, welches nach öfterem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 213° C. zeigen muss.

Das Grube'sche Verfahren ist in einigen Punkten von Hesemann (Dissert. Göttingen 1879) verändert und verbessert worden. So hörte dieser mit dem Einleiten

von Schwefelwasserstoff dann auf, wenn kein Schwefel mehr ausfiel, also kein Schwefelammonium mehrzur Zersetzung gelangte. Um ferner aus der Lösung des Ammonsalzes allen im überschüssigen Schwefelammonium gelösten Schwefel abzuscheiden, versetzte er mit einem Ueberschuss von Salzsäure, bis sich das leichtlösliche salzsaure Salz der Säure gebildet hat und kocht zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs. Dann filtrirt er vom abgeschiedenen Schwefel ab und fällt aus dem erkalteten Filtrate die Säure durch genaues Neutralisiren mit Natriumcarbonat. Letzteres ist eine wesentliche Verbesserung des Grube'schen Verfahrens.

Einwirkung von Brom auf Metanitrometamidobenzoësäure.

Zu der Lösung der nach oben beschriebener Weise dargestellten Nitroamidobenzoësäure in Eisessig setzte ich eine dünne Lösung von Brom ebenfalls in Eisessig und schüttelte die Mischung in einem Kölbchen eine Zeit lang gehörig durch. Doch fand auf diese Weise keine Einwirkung statt. Ich erhitzte nun dieselbe Mischung längere Zeit in einer zugeschmolzenen Röhre auf ca. 200° C., in einer andern eine Lösung beider in Chloroform auf dieselbe Temperatur und als dieses keine Umsetzung ergab, die Säure direct mit einem Ueberschuss von Brom auf ca. 150—160°. Nach kurzem Erwärmen fand sich in der erkalteten Röhre ein neugebildeter Körper in grossen Krystallen, der sich bei näherer Untersuchung als Pentabrombenzoësäure herausstellte. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich ein sehr starker Druck, welchen ich theilweise einer unter Einwirkung der Temperatur und des Druckes stattgehabten Zersetzung der Pentabrombenzoësäure in Pentabrombenzol und Kohlendioxyd zuschrieb. Ich leitete daher die ausströmenden Gase durch Kalkwasser und konstatirte so die Anwesenheit von freiem Kohlendioxyd. Die Beschreibung, der bei der Einwirkung von Brom auf Nitroamidobenzoësäure noch entstandenen Nebenproducte, werde ich später folgen lassen.

I. Pentabrombenzoësäure.

C_6Br_5COOH.

Da ich nun bei dem eben beschriebenen Versuch als Hauptproduct die Pentabrombenzoësäure erhielt, und die nähere Untersuchung derselben Eigenschaften ergab, welche von den von A. Reineke gemachten Angaben sehr wesentlich abweichen, so unternahm ich vor allem eine Untersuchung der Pentabrombenzoësäure. A. Reineke (Zeitschrift f. Chem. 1869. N. F. V. 110) stellte sie zuerst im Jahre 1869 dar und sagt darüber folgendes:

„Pentabrombenzoësäure bildet sich schwierig aus der Tribrombenzoësäure. Diese wiedersteht noch bei 200° der Einwirkung des Broms. Erst bei längerem Erhitzen bei noch höherer Temperatur geht eine weitere Substitution vor sich; es wird hierbei jedoch ein grosser Theil der Säure unter Kohlendioxydentwicklung in Pentabrombenzol verwandelt. Eine kleine Menge Pentabrombenzoësäure bildet sich jedoch stets schon bei der Darstellung der Tribrombenzoësäure, lässt sich aber nur schwierig von dieser trennen. Wenn schon ein grösserer Theil der Säure zerstört ist, giebt der Rest mit Ammoniumhydroxyd ausgezogen ein durch Umkrystallisiren zu reinigendes Ammonsalz.

Dem äusseren Habitus nach gleicht die Pentabrombenzoësäure ganz der sublimirten Benzoësäure.

Aus verdünntem Alcohol krystallisirt sie in dünnen

Blättchen oder langen breiten Nadeln, in siedendem Wasser ist sie fast unlöslich. In kochendem Benzol löst sie sich sehr schwierig unter schwacher Färbung. Beim Erkalten scheidet sie sich nur langsam in grösseren derben Nadeln ab, welche auch stets gefärbt sind. Auch aus Alcohol kann sie bei langsamer Verdunstung desselben in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Der Schmelzpunkt der Pentabrombenzoësäure ist derselbe als der der Tribrombenzoësäure = 234—235° C. Beim Schmelzen findet eine geringe Bräunung der Masse statt. Die Salze dieser Säure sind sämmtlich schwer löslich; das Ammonsalz bildet glänzende, dem Leucin sehr ähnliche Blättchen; das Kalium- und Natriumsalz sind ebenfalls in flachen Formen krystallisirt.

„Das Calciumsalz wird aus verdünntem Alcohol in starkglänzenden Schüppchen erhalten. Pentabrombenzoësäure wird beim Erhitzen mit Natriumacetat im zugeschmolzenen Rohre schon bei 140—150° zersetzt; es bildet sich eine in Nadeln krystallisirende Eisenchlorid bläuende Säure, ohne Zweifel Tetrabromsalicylsäure. Bei höherer Temperatur tritt Kohlendioxyd aus, indem sich diese Säure weiter zersetzt". — Ich lasse nun zum Vergleich mit diesen Angaben die von mir gemachten Beobachtungen folgen.

Wie oben beschrieben, wurde der Inhalt der Röhren auf 150—160° erhitzt und zeigte sich dann nach dem Erkalten als zum grössten Theil aus grossen Krystallen bestehend. Ich spülte alles in eine Schale, brachte auf dem Wasserbade zur staubigen Trockne, wodurch das überschüssige Brom entfernt wurde und neutralisirte dann mit Baryumcarbonat. Auf diese Weise trennte ich

die harzigen Nebenproducte, sowie das Pentabrombenzol von den erhaltenen Säuren. Das auf diese Weise erhaltene Baryumsalz wurde vier- bis fünf mal umkrystallisirt, und eine doppelt ausgeführte Analyse bewies, dass es dasjenige der Pentabrombenzoësäure war. Aus der Lösung desselben wurde dann die freie Säure mit Salzsäure gefällt, und analysirt:

1. Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung.

0,2168 gr. Säure mit Bleichromat verbrannt gaben eine Zunahme der Kaliapparate um 0,1265 gr, CO_2, des Chlorcalciumapparates um 0,0268 gr. H_2O. Das erste entspricht 0,0345 gr. C. = 15,98 % das letztere 0,0014 gr. H = 0,69 %.

2. Die Stickstoffbestimmung.

Ergab keinen Stickstoff.

3. Brombestimmung.

0,317 g. der reinen Säure ergaben 0,2423 g. Brom = 76,43 %.

	Berechnet:		Gefunden:
C_7 =	84 =	16,25 %	= 15,98 %
Br_5 =	400 =	77,37 %	= 76,43 %
O_2 =	32 =	6,18 %	
H =	1 =	0,19 %	= 0,69 %
C_6Br_5-COOH =	517 =	99,99 %.	

Was die Entstehung der Pentabrombenzoësäure anbelangt, so denke ich mir dieselbe nach folgender Gleichung stattfindend:

$$C_6H|\underline{H_2}|\overline{N}|\underline{O_2}|\overline{N}|\underline{H_2}|\acute{C}OOH + Br\ Br_5 =$$

$$C_6Br_5COOH + 2H_2O + 2N + HBr.$$

Dass auf diese Weise eine so hoch bromirte Säure entsteht, ist wohl hauptsächlich dem Einfluss des Sauerstoffs der Nitrogruppe zuzuschreiben. Eine Bestätigung dafür ist der analoge Vorgang bei Entstehung von Dibrombenzoësäure und Tetrabrombenzol aus Ortho- und Paranitrobenzoësäure (Claus und Halberstadt, Claus und Lade. Berl. Ber. 14. p. 908. 1168) und von Pentabrombenzol aus Nitrobenzol. Kekulé (Ann. d. Chem. u. Pharm. B. 137. p. 170) schreibt darüber:

„Das Brom ersetzt zunächst die Nitro-Gruppe und erzeugt so Monobrombenzol, während die Nitrogruppe als NO_2 oder NO_2Br austritt. Das überschüssige Brom wirkt dann auf das anfangs gebildete Monobrombenzol substituirend ein, es erzeugt an Brom reichere Substitutionsproducte, während der austretende Wasserstoff von der Nitrogruppe zu Wasser verbrannt wird. Man könnte diese Reaction demnach durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_6H_5(NO_2) + 5Br = C_6HBr_5 + 4H_2O + NO_2\text{“}.$$

Eigenschaften der Pentabrombenzoësäure.

Pentabrombenzoësäure ist in Wasser, sowohl im heissen wie im kalten fast unlöslich, im Alcohol und

Aether sehr leicht, in Eisessig und Chloroform leicht und in Benzol schwer löslich. Sie krystallisirt aus Alcohol in dünnen rhombischen Blättchen oder feinen zu Warzen vereinigten farblosen Nadeln, bei sehr langsamer Verdunstung in derberen rhombischen Tafeln. Die Säure schmilzt bei 260—261° C., unter geringer Bräunung. Ich erhielt die zur Schmelzpunktbestimmung verwendete reine Säure aus dem sehr oft umkrystallisirten Baryumsalz und machte einen Controlversuch mit einem anderen Theil Säure, die ich aus dem ebenfalls durch häufiges Umkrystallisiren gereinigten Natriumsalz darstellte. Beide Bestimmungen stimmten genau überein. Dass Reineke den Schmelzpunkt 234—235° angiebt, beweist, dass er eine noch sehr unreine Säure zur Untersuchung verwandte, wie auch der Weg, den er zur Reinigung einschlug, Umkrystallisiren des Ammonsalzes, völlig unbrauchbar ist, da das Ammonsalz eben so leicht löslich ist, wie das der andern von ihm erhaltenen mit der Pentabrombenzoësäure vermischten Säuren. Ebenso ist seine Angabe, die Salze seien alle schwer löslich, unrichtig und dieser Umstand beweist, dass auch die von ihm dargestellten Salze völlig unreine Präparate waren.

Salze der Pentabrombenzoësäure.

1. Baryumpentabrombenzoat.

$(C_6Br_5COO)_2Ba$.

Das auf oben angegebene Weise erhaltene Baryumsalz ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem

schwer löslich, und kystallisirt aus einer concentrirten Lösung in dünnen, prachtvoll schillernden weissen Schüppchen und aus einer dünneren Lösung in langen platten weissen Nadeln, die auch bei sehr langsamer Krystallisation nicht derb erhalten werden konnten.

a. Wasserbestimmung.

0,6242 g. lufttrockenes Salz gaben bei längerem Erhitzen bis zum constanten Gewicht 0,0531H_2Oab = 8,51 %. Berechnet für 6 Mol. = 8,46 %.

b. Baryumbestimmung.

α) 0,5695 g. getrocknetes Salz gaben 0,115 g. $BaSO_4$ = 0,057 Ba = 11,76 %.

β) 0,324 g. gaben 0,0663 $BaSO_4$ = 0,03904 Ba = 12,05 %.

Berechnet:			Gefunden:
$(C_6Br_5COO)_2$	= 1032	= 88,29 %.	
Ba	= 137	= 11,71 %.	*α*) = 11,76 %.
			β) = 12,05 %.
$(C_6B_2COO)_2Ba$	= 1169	= 100,00 %.	

---

2. Natriumpentabrombenzoat.

C_6Br_5COONa.

Das Natriumsalz wurde dargestellt durch Neutralisiren der Säure mit Natriumcarbonat. Dasselbe ist in kaltem Wasser leicht, in heissem sehr leicht löslich und krystallisirt aus demselben in dünnen grauweissen Blätt-

chen oder langen haarfeinen Nadeln. Lässt man eine concentrirte Lösung des Salzes soweit erkalten, dass dasselbe eben anfängt auszukrystallisiren, rührt dann mit einem Glasstabe tüchtig um, so fällt das Salz sofort in mikroskopischen Krystallblättchen aus, die in der Lösung schwebend erhalten werden, dieselbe undurchsichtig machen und ihr ein in allen Regenbogenfarben schillerndes Aussehen ertheilen.

a. Wasserbestimmung.

0,8586 g. lufttrockenes Salz verloren bei 120° im Luftbade 0,088 g. H_2O = 10,24 %. Berechnet für $3^1/_2$ Mol. = 10,29 %.

b. Natriumbestimmung.

0,771 g. entwässertes Salz gaben 0,101 Na_2SO_4 = 0,032 Na = 4,15 %.

	Berechnet:			Gefunden:
(C_6Br_5COO)	= 526	=	95,53 %.	
Na	= 23	=	4,37 %.	= 4,15 %.
C_6Br_5COONa	= 549	=	100,00 %.	

3. Calciumpentabrombenzoat.

$(C_6Br_5COO)_2Ca$.

Durch Neutralisiren der Säure mit reinem gefällten Calciumcarbonat erhielt ich das Calciumsalz der Pentabrombenzoësäure, und krystallisirte dasselbe zum Zwecke

der Analyse noch mehrmals um. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer in heissem ziemlich löslich und krystallisirt aus demselben in prachtvoll silberglänzenden Blättchen oder langen platten Nadeln.

a. Wasserbestimmung.

0,5112 g. lufttrockenes Salz verloren bei 120° bis zum constanten Gewicht getrocknet 0,055 g. H_2O = 10,51 %. Berechnet für 7 Mol. = 10,59 %.

b. Calciumbestimmung.

0,4562 g. entwässertes Salz gaben 0,0571 $CaSO_4$ = 0,0167 Ca = 3,66 %.

	Berechnet:			Gefunden:
$(C_6Br_5CO_2)_2$	= 1032	=	96,27 %.	
Ca	= 40	=	3,73 %.	= 3,66 %.
$(C_6Br_5OO_2)_2Ca$	= 1072	=	100,00 %.	

5. Magnesiumpentabrombenzoat.

$(C_6Br_5COO)_2Mg$.

Das Magnesiumsalz stellte ich dar durch Kochen der Säure mit gebrannter Magnesia, beide in Wasser vertheilt. Das Salz ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem schwer löslich, im äussern dem Calciumsalz völlig gleich.

a. Wasserbestimmung.

0,4902 g. lufttrockenes Salz ergaben bei längerem Erhitzen auf 120° bis zum constanten Gewicht, 0,0379 g. H_2O ab = 7,73 %. Für 5 Mol. berechnen sich 7,85 %.

b. Magnesiumbestimmung.

0,4523 g. wasserfreies Salz gaben 0,0487 g. Mg SO_4 = 0,0089 Mg = 1,97 %.

Berechnet:			Gefunden:
$(C_6Br_5COO)_2$ =	1032	= 97,73 %.	= 1,97 %.
Mg =	24	= 2,27 %.	
$(C_6Br_5COO)_2Mg$ =	1056	= 100,00 %.	

---

5. Bleipentabrombenzoat.

Das Bleisalz wurde dargestellt durch Fällung mit Pb $(C_2H_3O_2)_2$ aus dem Natriumsalz und fiel als flockiger weisser Niederschlag aus. Die Analyse ergab, dass das Salz kein Krystallwasser enthielt und basisch war.

---

6. Kupferpentabrombenzoat.

Eine Lösung von Kupfervitriol zur Lösung des Natriumsalzes gegeben, bewirkte das Ausfallen eines weissen flockigen, in Wasser unlöslichen Niederschlags, welcher sich bei der Analyse als das basische Kupfersalz der Pentabrombenzoësäure erwies. Ebenso stellte ich das

7. Silberpentabrombenzoat

durch Versetzen der Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat dar. Auch dieses Salz fiel als weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

8. Quecksilberpentabrombenzoat.

Ein in feinen grauweissen verfilzten Nädelchen krystallisirendes Quecksilbersalz erhielt ich aus dem Natriumsalz durch Einwirkung von Quecksilberchlorid. In Wasser ist es schwer löslich.

II. Pentabrombenzol.

C_6HBr_5.

Da sich, wie ich schon oben bemerkte, beim Einschliessen der Metanitrometamidobenzoësäure mit Brom und Erhitzen des Gemisches auf 150°—160° freies Kohlendioxyd abspaltete, so lag die Annahme nahe, dass sich die entstandene Pentabrombenzoësäure in Penta- resp. vielleicht Hexabrombenzol umgesetzt habe. Ich war desshalb vorerst bestrebt, ein reines Präparat von Pentabrombenzol darzustellen, um dieses mit der von mir erhaltenen Substanz vergleichen zu können.

Kekulé (Ann. d. Chem. u. Pharm. 137. p. 172) erhielt das Pentabrombenzol beim Bromiren des Nitrobenzols. Nach ihm ist dasselbe in kaltem Alkohol so gut

wie unlöslich, es löst sich wenig in siedendem Alkohol, reichlich in Benzol und krystallisirt am schönsten aus einem Gemisch von heissem Benzol und Alkohol. Man erhält es dann in schönen seidenglänzenden Nadeln, die ohne Zersetzung sublimirbar sind und über 240° schmelzen.

Bässmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. 191. p. 208) erhielt das Pentrabrombenzol statt der gesuchten Tribrombenzolsulfosäure, durch Erhitzen des symmetrischen Tribrombenzols mit rauchender Schwefelsäure im geschlossenen Rohre; Diehl (Berl. Ber. 11. pag. 191) statt eines bromirten Alizarins mit Bromjod im zugeschmolzenen Rohre bei 250°. Letzterer giebt an, dass Pentabrombenzol ein in Chloroform und Toluol löslicher gelber Körper sei, der gegen 260° schmölze.

Zur Darstellung des Pentabrombenzols zeigte die Theorie verschiedene Wege und schlug ich mehrere davon ein, um zu sehen, welcher von ihnen die beste Ausbeute lieferte:

1) Destilliren eines Gemisches von Pentabrombenzoësäure und überschüssigem Aetzkalk; lieferte nur geringe Ausbeute.

2) Destilliren eines Gemisches von Pentabrombenzoësäure und einer abgewogenen Menge Aetzkalk, lieferte eine grössere Menge Pentabrombenzol.

3) Erhitzen von Pentabrombenzoësäure mit um die Hälfte verdünnter Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohre 12 Stunden lang auf 280°; ergab fast keine Umsetzung; dagegen stellte sich als die beste Methode heraus:

4) Destilliren des Calciumpentabrombenzoats mit

einem geringen Ueberschuss von Calciumdihydroxyd in kleinen Mengen.

Am besten verfährt man dabei auf folgende Weise: Man kocht Pentabrombenzoësäure mit einem Ueberschuss von Calciumoxyd in Wasser, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne und hat damit das zur Darstellung des Pentabrombenzols geeignete Gemisch. Von diesem füllt man in ein möglichst langes Reagenzröhrchen 1½ — 2 cm hoch und erwärmt anfangs gelinde, dann stärker, bis kein Pentabrombenzol mehr sublimirt. Sprengt man nun den unteren Theil des Reagenzrohres ab, so hat man im oberen Theil das reine sublimirte Pentabrombenzol in schönen weissen Flocken, die man mit heissem Benzol abspült. Damit fährt man so lange fort, bis man die gewünschte Menge Pentabrombenzol erhalten hat. Man bekommt so eine sehr gute Ausbeute von Pentabrombenzol in fast reinem Zustande. Der Schmelzpunkt lag nach einmaligen Umkrystallisiren aus Benzol und Alkohol bei 160° C. und wurde durch dreimaliges Umkrystallisiren nicht mehr verändert. Wie die früheren Beobachter zu ihrem um 100° höher liegenden Schmelzpunkt gekommen sind, kann ich mir auf keine Weise erklären, zumal da Bläss mann bei der Brombestimmung ziemlich genaue Resultate gefunden haben will.

Kekulé giebt in einer Anmerkung zu obengenannter Abhandlung an: „Für einzelne Präparate, deren Brombestimmung für Tetrabrombenzol zu hohe Zahlen lieferte, wurde annähernd der von Riche und Berard angegebene Schmelzpunkt 160° beobachtet.“ Möglich, dass dies kein Tetrabrombenzol, sondern Pentrabrombenzol gewesen ist.

Das Pentabrombenzol krystallisirt am besten aus einem Gemisch von $^2/_3$ Benzol und $^1/_3$ Alkohol in centimeterlangen, zu Büscheln vereinigten, etwas gefärbten Nadeln und sublimirt, wie aus der Darstellungsweise zu ersehen, unzersetzt.

Die Brombestimmung ergab folgende Resultate:

0,2524 g. Pentabrombenzol gaben 0,505 Ag. Br. = 0,214 Br. = 84,78 %.

Berechnet:			Gefunden:
C_6H	= 73 =	15,44 %.	
Br_5	= 400 =	84,56 %.	= 84,78 %.
C_6Br_5H	= 473 =	100,00 %.	

III. Bromnitroamidobenzoësäure.

$$C_6H_2 \begin{cases} COOH\ (I.) \\ Br. \\ NO_2\ \ (M.) \\ NH_2\ \ (M.) \end{cases}$$

Beim Reinigen der, wie oben angegeben, dargestellten Pentabrombenzoësäure durch Umkrystallisiren des im Wasser ziemlich schwer löslichen Baryumsalzes blieb in den letzten Mutterlaugen das sehr leicht lösliche Baryumsalz zweier andern Säuren, die ich ausfällte, durch häufiges Umkrystallisiren reinigte und analysirte. Von diesen stellte sich die eine als eine Bromnitroamidobenzoësäure heraus, die zweite bis jetzt dargestellte von 30 Isomeren. Die Erste wurde von Edzardi (Dissert. Göttingen 1879) aus der Bromnitrosalicylsäure dargestellt, die Beziehungen der Substituenten jedoch nicht untersucht. Letzterer erhielt eine Säure die sich bei 260° ohne zu schmelzen zersetzte.

Die von meiner Säure gemachten Analysen ergaben folgende Resultate:

1. Brombestimmung.

0,4058 g. der scharf getrockneten Säure gaben 0,2883 Bromsilber = 0,1227 Brom = 30,24 %. Berechnet 30,65 %.

2. Stickstoffbestimmung.

0,243 g. der Säure gaben mit Bleichromat verbrannt 21,5 ccm. Stickstoff bei 735 mm Barometerstand und 15° C. = 0,0249 g. = 10,24 %. Berechnet 9,95 %.

Berechnet:			Gefunden:
$C_7H_5O_4$	= 153 =	59,40 %.	
Br	= 80 =	30,65 %.	= 30,24 %.
N_2	= 28 =	9,95 %.	= 10,24 %.

$C_6H_2NO_2NH_2$
COOH = 261 = 100,00 %

Die Nitrobromamidobenzoësäure ist in Wasser, Alkohol und Benzol leicht, in Eisessig und Aether sehr leicht löslich und krystallisirt aus Wasser in sehr feinen hellgelben zu Warzen vereinigten Nadeln oder rhombischen Täfelchen ohne Krystallwasser. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 181—182° und zwar stellte ich denselben vor und nach der Umwandlung in das Baryumsalz fest. Letzteres stellte ich rein dar zum Zweck der Analyse.

Baryumsalz der Bromnitroamidobenzoësäure.

$(C_6H_2BrNO_2NH_2COO)_2Ba$.

Das durch Kochen der Säure mit Baryumcarbonat entstehende Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt bei langsamer Verdunstung in hellgelben kleinen halbkugligen Warzen ohne Krystallwasser.

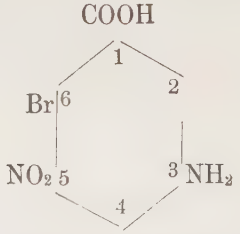
Baryumbestimmung.

0,2096 g getrocknetes Salz ergaben 0,073 g $BaSO_4$ = 0,04303 Ba = 20,53 %. Berechnet 20,85 %.

	Berechnet:			Gefunden:
$(C_6H_2BrNO_2NH_2CO_2)_2$	= 520	=	79,15 %.	
Ba	= 137	=	20,87 %.	= 20,53%.
$(C_6H_2BrNO_2$ $NH_2CO_2)_2Ba$	= 657	=	100,00 %.	

Was nun die Beziehungen der Substituenten zu einander betrifft, so müssen, da ich von der Metanitrometamidobenzoësäure ausgegangen war, die Nitro- und Amido-Gruppe in der Meta-Stellung stehen und die Brom-Gruppe muss aus den in der Einleitung entwickelten Gründen in die Orthostellung zur Carboxyl-Gruppe getreten sein.

Nachfolgendes Schema versinnbildlicht die Beziehungen der Substituenten.



Die Prüfung dieser Vermuthung soll in nächster Zeit im Göttinger Laboratorium unternommen werden. Der einfachste Weg dazu ist folgender: Führt man die Säure durch Diazotiren und Kochen mit Alkohol in eine Bromnitro-, letztere durch Amidiren in eine Bromamidobenzoësäure über, behandelt dann diese wiederum mit salpetriger Säure und Alkohol, so muss, wenn das Brom die Orthostellung einnimmt, die bei 150° schmelzende Orthobrombenzoësäure entstehen.

IV. Tetrabromamidobenzoësäure.

$C_6Br_4NH_2COOH$.

Mit der Bromnitroamidobenzoësäure vermengt und schwer von ihr zu trennen, fand sich als Nebenproduct eine ebenfalls in gelben Nädelchen krystallisirende Säure, die nach der Analyse des Baryumsalzes als Tetrabromamidobenzoësäure festgestellt wurde. Das

Baryumsalz.

$(C_6Br_4NH_2COO)_2Ba$.

krystallisirte aus Wasser in gelben Warzen, äusserlich dem der vorigen Säure sehr ähnlich; doch ergaben drei davon ausgeführte Analysen folgende Resultate:

1) 0,4313 g. trocknen Salzes gaben 0,0964 g. $BaSO_4$ = 0,0566 Ba = 13,12 %.

2) 0,324 g. des Salzes gaben 0,074 g. $BaSO_4$ = 0,0435 g Ba = 13,43 %.

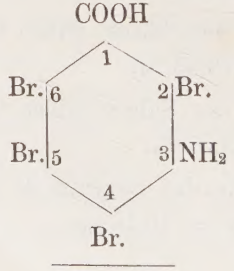
3) 0,276 g. des Salzes gaben 0,0612 g. $BaSO_4$ = 0,036 g. Ba = 13,07 %.

Berechnet für das Baryumsalz der Tetrabromamidobenzoësäure Ba = 13,16 %.

Berechnet:			Gefunden:
$(C_6Br.{}_4NH_2CO_2)_2$	= 904 =	86,84 %	
Ba	= 137 =	13,16 %	1) = 13,12 %
			2) = 13,43 %
			3) = 13,07 %
			Mittel = 13,21 %

$(C_6Br_4NH_2CO_2)_2Ba = 1041 = 100{,}00$ %.

Die daraus wieder dargestellte Säure schmolz unter Wasser schon bei gelindem Erwärmen zu rothen Tropfen, trocken aber erst bei 209 — 210°. Diese Eigenschaft bot einen Weg zur Trennung beider Säuren. Man erwärmt in wenig Wasser und giesst die gelb gefärbte Lösung jedesmal von der geschmolzenen Tetrabromamidobenzoësäure ab. Wiederholt man dies Verfahren mehrere Male, so hat man zuletzt nur Monobromnitroamidobenzoësäure in Lösung, während die andere zurückbleibt und für sich umkrystallisirt werden kann. Ein anderer Weg zur Trennung ist der, dass man von beiden Säuren das Bleisalz darstellt, dessen Löslichkeitsverhältniss noch verschiedener ist, als das der freien Säuren. Beide Salze sind im Wasser löslich, das der Bromnitroamidobenzoësäure sehr leicht. Letzteres krystallisirt in farblosen feinen Nadeln. Die Constitution der Tetrabromamidobenzoësäure ist bildlich bezeichnet:



Schlussbetrachtung.

Die Menge der beiden letztgenannten Säuren ist, wenn dieselben auf obigem Wege entstehen, eine sehr geringe, und lässt sich darauf kein Verfahren zur Darstellung von Orthobrombenzoësäure gründen. Die allerletzten Verunreinigungen, die sich nicht mehr trennen liessen, bestehen vermuthlich aus einer Reihe von Zwischenstufen der Bromirung, deren Erkennung keinen Werth hat. Dagegen bringen die von mir gefundenen Resultate wiederum den Beweis, dass sich in die Nitroderivate des Benzols Brom nur sehr schwer direct einführen lässt, bei hoher Temperatur und Druck dagegen zuerst die Nitrogruppe zerstört wird und sich hochbromirte Substitutionsproducte bilden. Hierin ist der Grund zu suchen, dass bei der Einwirkung von Brom auf Nitroamidobenzoësäure die gesuchte Orthobromnitroamidobenzoësäure nicht in grösserer Menge entsteht.

Die mir bekannt gewordenen Arbeiten, die zu ähnlichen Resultaten geführt haben, will ich zur Vergleichung hier anführen:

I. Kekulé (Ann. d. Chem. u. Pharm. 137 pag. 170) erhielt beim Erhitzen von Nitrobenzol mit Brom in zugeschmolzenen Röhren auf 250 °:

Tribrombenzol,
Tetrabrombenzol, Sp. 137—140,
Pentabrombenzol, „ über 240 (?).

II. Claus und Halberstadt. (Berl. Ber. 14. pag. 908) erhitzten Paranitrobenzoësäure mit Brom mehrere Stunden lang auf 270° — 290° im zugeschmolzenen Rohre und erhielten:

Parametadibrombenzoësäure Sp. 228°.
Parabrombenzoësäure Sp. 251°,
Tetrabrombenzol Sp. 160° und
Paradibrombenzol Sp. 890°.

III. Claus und Lade (Berl. Ber. 14. 1168) liessen Brom auf Orthonitrobenzoësäure bei 260° im zugeschmolzenen Rohre auf auf einander wirken und erhielten: Orthoallometadibrombenzoësäure (1. 2. 5.) Sp. 153°. Orthometadibrombenzoësäure (1. 2. 3.) Sp. 148° und Tetrabrombenzol.

Die von mir beim Erhitzen von Metanitrometamidobenzoësäure (1. 3. 5.) im zugeschmolzenen Rohre auf über 250° erhaltenen Körper sind folgende:

Pentabrombenzoësäure Sp. 261,
Pentabrombenzol Sp. 160,
Tetrabromamidobenzoësäure Sp. 209—210,
Bromnitroamidobenzoësäure Sp. 181—182.

Von der Pentabrombenzoësäure und Bromnitroamidobenzoësäure habe ich besonders schön ausgefallene Krystallisationen an das mineralogische Institut des Herrn Prof. Klein in Göttingen zur Messung abgegeben.